(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 1. Februar 2001 (01.02.2001)

### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/08452 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: H05B 33/14, H01L 33/00, C09K 11/80, 11/78

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/02241

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. Juli 2000 (08.07.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

23. Juli 1999 (23.07.1999) DE 199 34 126.5 27. Oktober 1999 (27.10.1999) DE 199 51 790.8 30. Dezember 1999 (30.12.1999) DΕ 199 63 791.1

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR

ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH [DE/DE]; Hellabrunner Strasse 1, D-81543 München (DE). OS-RAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH CO. OHG [DE/DE]; Wernerwerkstrasse 2, D-93049 Regensburg (DE).

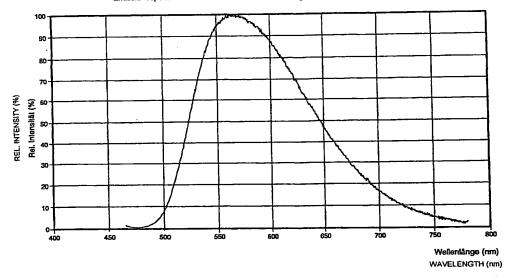
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUMMER, Franz [DE/DE]; Schleissheimer Strasse 121, D-80797 München (DE). ZWASCHKA, Franz [DE/DE]; Egerländerstrasse, D-85737 Ismaning (DE). ELLENS, Andries [DE/DE]; Hofangerstrasse 133, D-81735 München (DE). DEBRAY, Alexandra [DE/DE]; Karlsbaderstrasse 22, D-92318 Neumarkt (DE), WAITL, Günther [DE/DE]; Praschweg 3, D-93049 Regensburg (DE).
- PATENT-TREUHAND-(74) Gemeinsamer Vertreter: GESELLSCHAFT FÜR ELEKTRISCHE GLÜH-LAMPEN MBH; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: LUMINOUS SUBSTANCE FOR A LIGHT SOURCE AND LIGHT SOURCE ASSOCIATED THEREWITH
- (54) Bezeichnung: LEUCHSTOFF FÜR LICHTQUELLEN UND ZUGEHÖRIGE LICHTQUELLE

EMISSION SPECTRUM OF THE FLUORESCENT SUBSTANCE ACCORDING TO EMBODIMENT 1 AT AN EXCITATION WITH 430 nm

Emissionsspektrum des Leuchtstoffs nach Ausführungsbeispiel 1 bei Anregung mit 430 nm



(57) Abstract: A luminous substance for light sources, whereby the emission thereof is located within the spectral region and has a granitic structure A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Said substance is activated with Ce. The second constituent B represents at least one of the elements Al and Ga and the first constituent contains A terbium. Preferably, a garnet having the following structure (Tb<sub>1-x-y</sub>SE<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) is used, whereby SE=Y, Gd, La and/or Lu;  $0 \le x \le 0,5-y$ ; and 0 < y < 0,1.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, HU, JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

<sup>(57)</sup> Zusammenfassung: Ein Leuchtstoff für Lichtquellen, deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich liegt, hat eine Granatstruktur A₃5°12?. Er ist mit Ce aktiviert, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert, und wobei die erste Komponente A Terbium enthält. Insbesondere wird ein Granat der Struktur (Tb₁-x-ySE<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>)₃(Al, Ga)₅O₁₂ verwendet, wobei SE=Y, Gd, La und/oder Lu; 0≤x≤0,5-y; 0<y<0,1 gilt.

WO 01/08452 PCT/DE00/02241

# Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle

#### **Technisches Gebiet**

Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen gelb emittierenden Granat-Leuchtstoff für die Anregung durch eine Lichtquelle mit kurzen Wellenlängen im sichtbaren blauen Spektralbereich, wodurch weißes Licht erzeugt wird. Als Lichtquelle eignet sich insbesondere eine Lampe (vor allem Leuchtstofflampe) oder eine LED (light emitting diode).

#### Stand der Technik

Aus der WO 98/05078 ist bereits ein Leuchtstoff für Lichtquellen und zugehörige Lichtquelle bekannt. Als Leuchtstoff wird dort ein Granat der Struktur A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> eingesetzt, dessen Wirtsgitter als erste Komponente A aus mindestens einer der Seltenen Erdmetalle Y, Lu, Sc, La, Gd oder Sm besteht. Weiter wird für die zweite Komponente B eines der Elemente AI, Ga oder In verwendet. Als Dotierstoff wird ausschließlich Ce eingesetzt.

Aus der WO 97/50132 ist ein sehr ähnlicher Leuchtstoff bekannt. Als Dotierstoff wird dort entweder Ce oder Tb eingesetzt. Während Ce im gelben Spektralbereich emittiert, liegt die Emission des Tb im grünen Spektralbereich. In beiden Fällen wird das Prinzip der Komplementärfarbe (blau emittierende Lichtquelle und gelb emittierender Leuchtstoff) zur Erzielung einer weißen Lichtfarbe verwendet.

Schließlich ist in EP-A 124 175 eine Leuchtstofflampe beschrieben, die neben einer Quecksilberfüllung mehrere Leuchtstoffe enthält. Diese werden durch die UV-Strahlung (254 nm) oder auch durch die kurzwellige Strahlung bei 460 nm angeregt. Drei Leuchtstoffe sind so gewählt, daß sie sich zu weiß addieren (Farbmischung).

THEODOID: 440 010045341 1

5

10

15

20

15

20

### Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, der beständig gegen hohe thermische Belastung ist und sich gut für die Anregung im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich eignet.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäß wird ein Leuchtstoff für Lichtquellen, deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich liegt, verwendet, der eine Granatstruktur A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> besitzt und der mit Ce dotiert ist, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente AI und Ga repräsentiert, wobei die erste Komponente A Terbium enthält. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß sich Terbium (Tb) unter besonderen Umständen, nämlich bei blauer Anregung im Bereich 420 bis 490 nm, als Bestandteil des Wirtsgitters (erste Komponente des Granats) für einen gelb emittierenden Leuchtstoff eignet, dessen Aktivator Cer ist. Bisher wurde Tb in diesem Zusammenhang lediglich als Aktivator oder Koaktivator neben Cer für die Emission im Grünen in Betracht gezogen, wenn die Anregung durch Kathodenstrahlen (Elektronen) oder kurzwellige UV-Photonen erfolgt (GB-A 1 600 492 und EP-A 208 713).

Dabei kann Terbium als Hauptbestandteil der ersten Komponente A des Granats in Alleinstellung oder zusammen mit mindestens einer der Seltenerdmetalle Y, Gd, La u/o Lu verwendet werden.

Als zweite Komponente wird mindestens eines der Elemente Al oder Ga verwendet. Die zweite Komponente B kann zusätzlich In enthalten. Der Aktivator ist Cer.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Granat der Struktur

(Tb<sub>1-x-y</sub>SE<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> verwendet, wobei

25 SE = Y, Gd, La und/oder Lu;

 $0 \le x \le 0, 5 - y;$ 

0<y<0,1 gilt.

10

Der Leuchtstoff absorbiert im Bereich 420 bis 490 nm und kann so durch die Strahlung einer blauen Lichtquelle, die insbesondere die Strahlungsquelle für eine Lampe oder LED ist, angeregt werden. Gute Ergebnisse wurden mit einer blauen LED erzielt, deren Emissionsmaximum bei 430 bis 470 nm lag. Das Maximum der Emission des Tb-Granat:Ce-Leuchtstoffs liegt bei etwa 550 nm.

Dieser Leuchtstoff eignet sich besonders für die Verwendung in einer weißen LED, beruhend auf der Kombination einer blauen LED mit dem Tb-Granat-haltigen Leuchtstoff, der durch Absorption eines Teils der Emission der blauen LED angeregt wird und dessen Emission die übrig bleibende Strahlung der LED zu weißem Licht ergänzt.

Als blaue LED eignet sich insbesondere eine Ga(In)N-LED, aber auch jeder andere Weg zur Erzeugung einer blauen LED mit einer Emission im Bereich 420 bis 490 nm. Insbesondere wird als hauptsächlicher Emissionsbereich 430 bis 470 nm empfohlen, da dann die Effizienz am höchsten ist.

Durch die Wahl von Art und Menge an Seltenerdmetallen ist eine Feineinstellung der Lage der Absorptions- und der Emissionsbande möglich, ähnlich wie dies für andere Leuchtstoffe des Typs YAG:Ce aus der Literatur bekannt ist. In Verbindung mit Leuchtdioden eignet sich vor allem ein Bereich für x, der zwischen 0,25 ≤ x ≤ 0,5-y liegt.

20 Der besonders bevorzugte Bereich von y liegt bei 0.02 < y < 0.06.

Der erfindungsgemäße Leuchtstoff eignet sich auch zur Kombination mit anderen Leuchtstoffen.

Gute Eignung als Leuchtstoff zeigt ein Granat der Struktur  $(Tb_xSE_{1-x-y}Ce_y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$ 

wobei SE = Y, Gd, La und/oder Lu;
 0 ≤ x ≤ 0,02, insbesondere x = 0,01;
 0 < y < 0,1 gilt. Häufig liegt y im Bereich 0,01 bis 0,05.</li>

Generell dienen kleinere Mengen an Tb im Wirtsgitter vor allem dazu, die Eigenschaften bekannter Cer-aktivierter Leuchtstoffe zu verbessern, während die Zugabe

größerer Mengen an Tb gezielt vor allem dafür eingesetzt werden kann, die Wellenlänge der Emission bekannter Cer-aktivierter Leuchtstoffe zu verschieben. Daher eignet sich ein hoher Anteil Tb besonders gut für weiße LED mit niedriger Farbtemperatur unter 5000 K.

### **Figuren**

5 Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

	Figur 1	ein Emissionsspektrum eines ersten Tb-Granat-Leuchtstoffs;
	Figur 2	das Remissionsspektrum dieses Tb-Granat-Leuchtstoffs;
	Figur 3	Emissionsspektren weiterer Tb-Granat-Leuchtstoffe;
10	Figur 4	Remissionsspektren der Tb-Granat-Leuchtstoffe aus Figur 3;
	Figur 5	Emissionsspektren weiterer Tb-Granat-Leuchtstoffe;
	Figur 6	Remissionsspektren der Tb-Granat-Leuchtstoffe aus Figur 5;
	Figur 7	ein Emissionsspektrum einer weißen LED mit Tb-Granat-Leuchtstoff.

### Beschreibung mehrerer Ausführungsbeispiele

### Ausführungsbeispiel Nr. 1:

#### 15 Die Komponenten

	9,82 g	Yttriumoxid Y₂O₃
	2,07 g	Ceroxid CeO₂
	. 37,57 g	Terbiumoxid Tb₄O <sub>7</sub>
	26,41 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20	0,15 g	Bariumfluorid BaF₂
	0,077 g	Borsäure H₃BO₃

werden vermischt und in einer 250-ml-Polyethylen-Weithalsflasche mit 150 g Aluminiumoxidkugeln von 10 mm Durchmesser zwei Stunden lang zusammen vermahlen.

20

25

Dabei dienen Bariumfluorid und Borsäure als Flußmittel. Die Mischung wird in einem bedeckten Korundtiegel für drei Std. bei 1550 °C in Formiergas (Stickstoff mit 2,3 Vol-% Wasserstoff) geglüht. Das Glühgut wird in einer automatischen Mörsermühle gemahlen und durch ein Sieb von 53 µm Maschenweite gesiebt. Anschließend erfolgt eine zweite Glühung für drei Std. bei 1500 °C in Formiergas (Stickstoff mit 0,5 Vol-% Wasserstoff). Danach wird wie nach der ersten Glühung gemahlen und ge-Zusammensetzung entspricht der erhaltene Leuchtstoff siebt. Der (Y<sub>0,29</sub>Tb<sub>0,67</sub>Ce<sub>0,04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Ein Emissionsspektrum dieses Leuchtstoffs bei Anregung mit 430 nm und ein Remissionsspektrum des Leuchtstoffs zwischen 300 und 800 nm sind in Figur 1 und 2 wiedergegeben.

### Ausführungsbeispiel Nr. 2:

### Die Komponenten

	43,07 g	Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
15	1,65 g	Ceroxid CeO <sub>2</sub>
	21,13 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,12 g	Bariumfluorid BaF <sub>2</sub>
	0,062 g	Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und die weitere Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel 1 beschrieben. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der gesamten Zusammensetzung (Tb<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> oder in der das Wirtsgitter verdeutlichenden Darstellung Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce. Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Das Röntgenbeugungsdiagramm zeigt, dass eine kubische Granatphase vorliegt. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 3 bzw. 4 gezeigt.

# Ausführungsbeispiel Nr. 3:

-6-

### Die Komponenten

	32,18 g	Yttriumoxid Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,56 g	Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
-	2,07 g	Ceroxid CeO <sub>2</sub>
5	26,41 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
·	0,077 g	Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung  $(Y_{0.95}Tb_{0.01}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ . Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 3 bzw. 4 gezeigt.

### Ausführungsbeispiel Nr. 4:

#### Die Komponenten

15	26,76 g	Yttriumoxid Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	9,53 g	Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
	2,07 g	Ceroxid CeO <sub>2</sub>
	26,41 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,149 g	Bariumfluorid BaF <sub>2</sub>
20	0,077 g	Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel Nr. 1

beschrieben. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung  $(Y_{0.79}\text{Tb}_{0.17}\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 3 bzw. 4 gezeigt.

## 5 Ausführungsbeispiel Nr. 5

### Die Komponenten

	30,82 g	Yttriumoxid Y₂O₃
	0.56 g	Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
	4,13 g	Ceroxid CeO <sub>2</sub>
10	26,41 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,149 g	Bariumfluorid BaF <sub>2</sub>
	0,077 g	Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung  $(Y_{0.91}Tb_{0.01}Ce_{0.08})_3Al_5O_{12}$ . Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf.

### Ausführungsbeispiel Nr. 6:

#### Die Komponenten

15

Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	43,07 g	
Ceroxid CeO <sub>2</sub>	1,65 g	20
Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O	21,13 g	
Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,062 g	

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch ist die Glühtemperatur bei den beiden Glühungen jeweils 50 °C niedriger. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung (Tb<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 5 bzw. 6 gezeigt.

### Ausführungsbeispiel Nr. 7:

### Die Komponenten

10	43,07 g	Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
	1,65 g	Ceroxid CeO <sub>2</sub>
	17,05 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	7,50 g	Galliumoxid Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0,062 g	Borsäure H,BO,

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch ist die Glühtemperatur bei beiden Glühungen jeweils 50 °C niedriger. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung (Tb<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>GaO<sub>12</sub>. Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 5 bzw. 6 gezeigt.

#### Ausführungsbeispiel Nr. 8:

#### Die Komponenten

43,07 g Terbiumoxid Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

1,65 g	Ceroxid CeO,
12,97 g	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15,00 g	Galliumoxid Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,062 g	Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

werden wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben innig gemischt. Zwei Glühungen und Aufarbeitung der Glühprodukte erfolgen wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch ist die Glühtemperatur bei beiden Glühungen jeweils 50 °C niedriger. Der erhaltene Leuchtstoff entspricht der Zusammensetzung (Tb<sub>0.96</sub>Ce<sub>0.04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. Er weist eine gelbe Körperfarbe auf. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 5 bzw. 6 gezeigt.

### Ausführungsbeispiel Nr. 9

### Die Komponenten

	4,88 kg	Yttriumoxid Y₂O₃
15	7,05 kg	Gadoliniumoxid Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	161,6 g	Terbiumoxid Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
	595 g	Ceroxid CeO <sub>2</sub>
·	7,34 kg	Aluminiumoxid Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5,50 g	Borsäure H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

werden in einem 60 l Polyethylenfass 24 Stunden gemischt. Die Mischung wird in Glühtiegel aus Aluminiumoxid von ca. 1 l Fassungsvermögen eingefüllt und in einem Durchschubofen 6 Stunden bei 1550 °C in Formiergas geglüht. Das geglühte Material wird in einer automatischen Mörsermühle ge-

mahlen und anschließend fein gesiebt. Der erhaltene Leuchtstoff hat die Zusammensetzung (Y<sub>0.50</sub>Gd<sub>0.45</sub>Tb<sub>0.01</sub>Ce<sub>0.04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Er weist eine kräftig gelbe Körperfarbe auf. Das Emissionsspektrum und Remissionsspektrum dieses Leuchtstoffs ist in Figur 3 bzw. 4 gezeigt.

#### 5 Ausführungsbeispiel 10 (LED):

Beim Einsatz dieser Leuchtstoffe in einer weißen LED zusammen mit GaInN wird ein Aufbau ähnlich wie in WO 97/50132 beschrieben verwendet. Beispielweise werden gleiche Teile von Leuchtstoff nach Beispiel 1 und von Leuchtstoff nach Beispiel 4 in Epoxidharz dispergiert und mit dieser Harzmischung eine LED mit einem Emissionsmaximum von etwa 450 nm (blau) umhüllt. Das Emissionsspektrum einer so erhaltenen weißen LED ist in Figur 7 dargestellt. Die Mischung der blauen LED-Strahlung mit der gelben Leuchtstoff-Emission ergibt in diesem Fall einen Farbort von x = 0,359 / y = 0,350, entsprechend weißem Licht der Farbtemperatur 4500 K.

Die oben beschriebenen Leuchtstoffe weisen im allgemeinen gelbe Körperfarbe auf. Sie emittieren im gelben Spektralbereich. Bei Zugabe oder alleiniger Verwendung von Ga statt Al verschiebt sich die Emission mehr in Richtung grün, so dass sich insbesondere auch höhere Farbtemperaturen realisieren lassen. Insbesondere können Ga-haltige (oder Ga,Al-haltige) Tb-Granate
und rein Al-haltige Tb-Granate gemischt verwendet werden um eine Anpassung an gewünschte Farbörter vornehmen zu können.

15

### **Ansprüche**

- 1. Leuchtstoff für die Anregung durch eine blau emittierende Strahlungsquelle, deren Emission im kurzwelligen optischen Spektralbereich von 420 bis 490 nm liegt, mit einer Granatstruktur A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, wobei der Leuchtstoff mit Ce aktiviert ist entsprechend der Darstellung A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, wobei die zweite Komponente B mindestens eines der Elemente Al und Ga repräsentiert, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente A Terbium enthält.
- 2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente A überwiegend oder allein durch Terbium gebildet ist.
- 3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Leuchtstoff durch eine Strahlung im Bereich 430 bis 470 nm, anregbar ist.
  - 4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente neben Tb Anteile von Y, Gd, La u/o Lu verwendet.
  - 5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Granat der Struktur (Tb<sub>1-x-y</sub>SE<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> verwendet, wobei

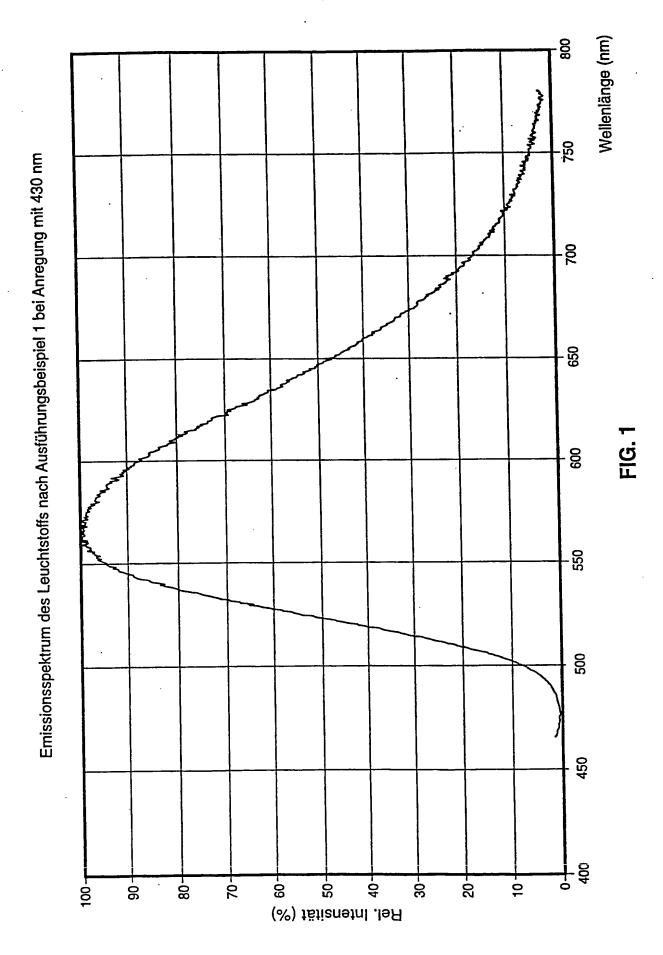
SE = Y, Gd, La und/oder Lu;

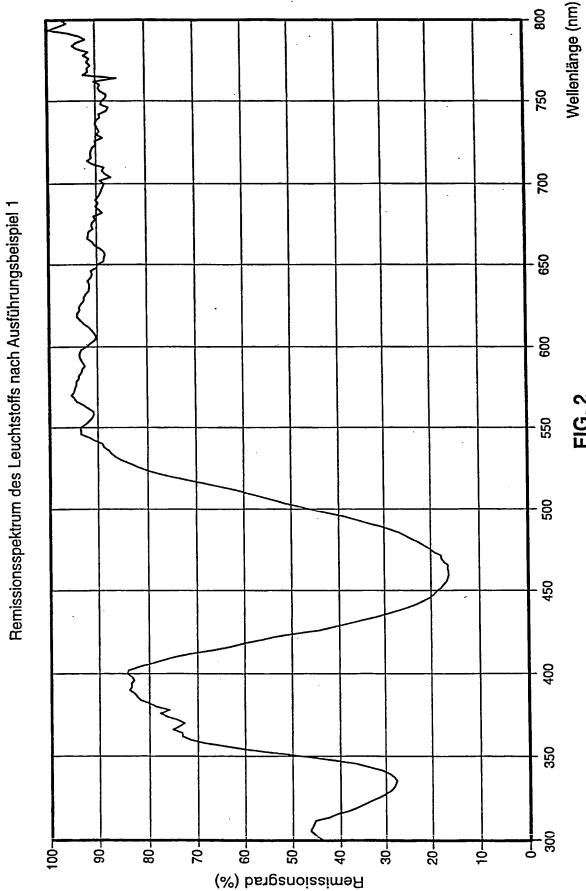
 $0 \le x \le 0,5-y;$ 

0<y<0,1 gilt.

- 6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente B zusätzlich In enthält.
- Verwendung eines Leuchtstoffs gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Anregung durch eine im Blauen zwischen 420 und 490 nm emittierenden Lichtquelle.
- Lichtquelle, die primär Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs zwischen 420 und 490 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig mittels eines Leuchtstoffs nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 in längerwellige Strahlung konvertiert wird.

- 9. Lichtquelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 430 bis 470 nm liegt.
- 10. Lichtquelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als primäre Strahlungsquelle eine blau emittierende Leuchtdiode, insbesondere auf Basis von Ga(In)N, verwendet wird.
- 11. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
  - a. Vermahlen der Oxide und Zugabe eines Flußmittels;
  - b. Erstes Glühen in Formiergas;
- 10 c. Mahlen und Sieben;
  - d. Zweites Glühen.







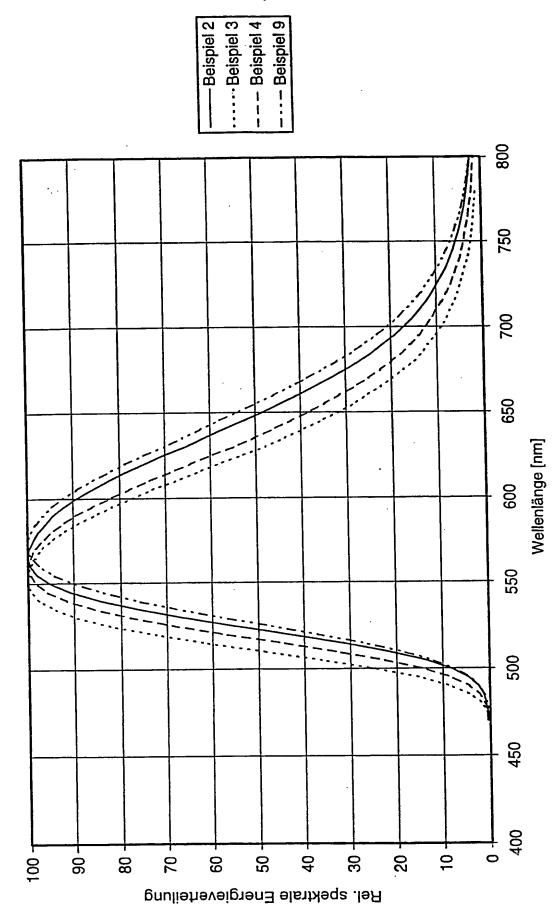


FIG. 3

Remissionsspektren

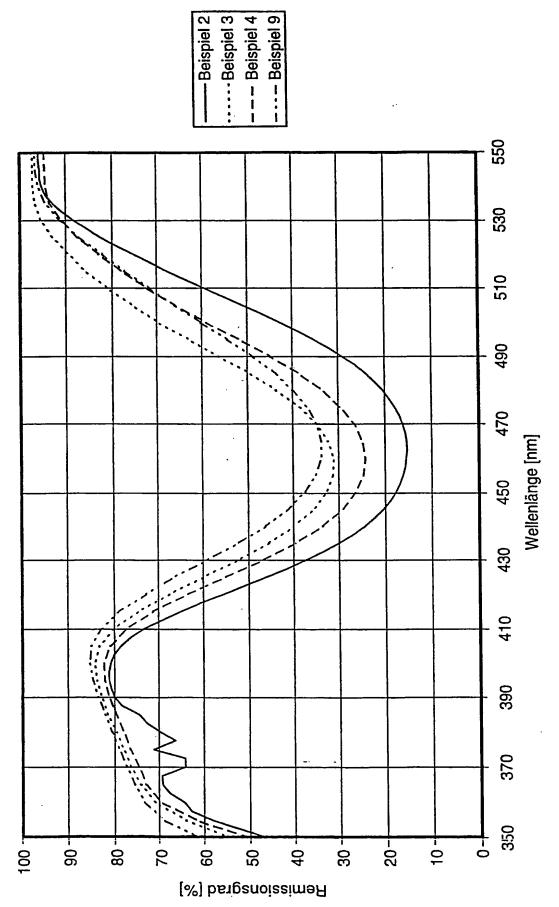
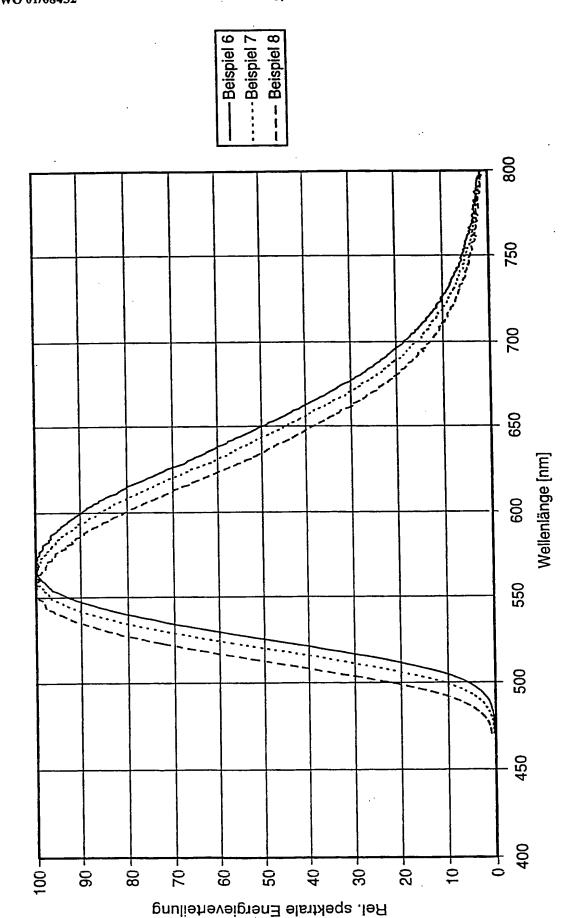


FIG. 4

Emissionsspektren (bei 460 nm Anregung)





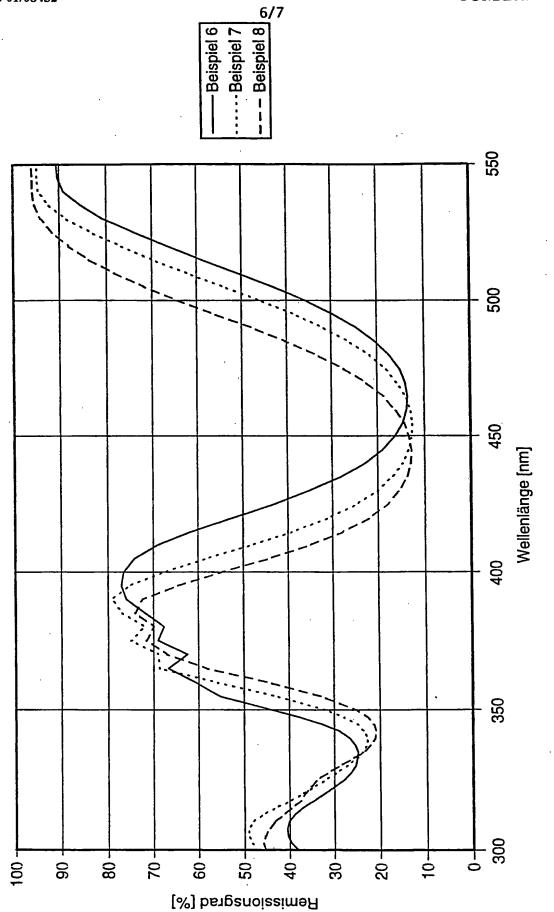
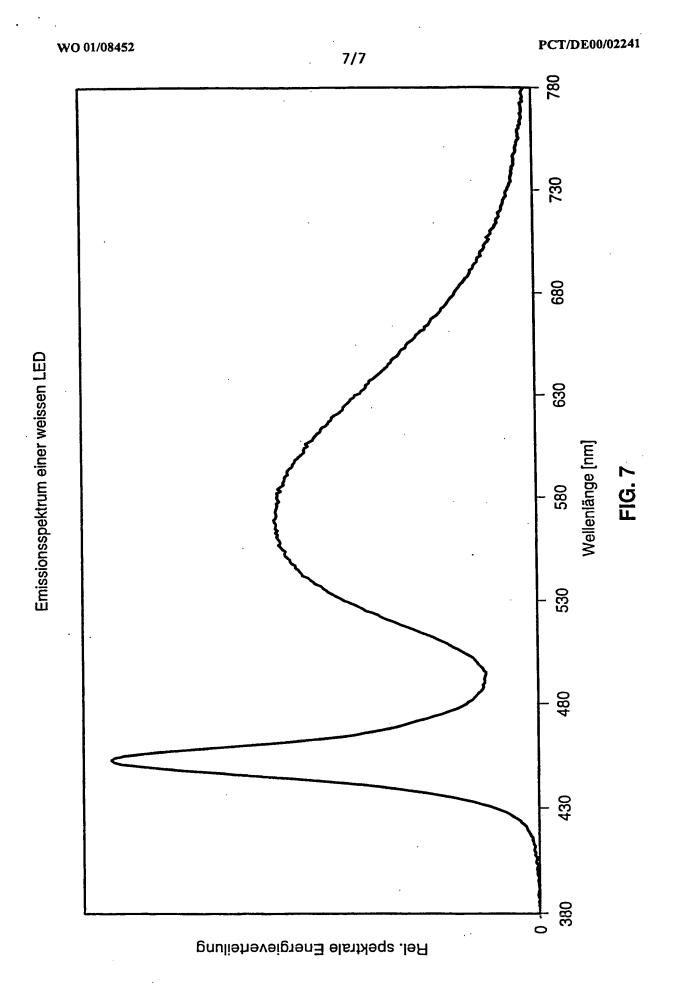


FIG. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter mail Application No PCT/DE 00/02241

CLASSIFI	CATION OF SUBJECT MATTER H05B33/14 H01L33/00 C09K11/80	C09K11/78
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	en and IPC
B. FIELDS S	SEARCHED	
IPC 7		
	on searched other than minimum documentation to the extent that suc	
	ata base consulted during the international search (name of data base ternal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TC	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant	vant passages Relevant to claim No.
A	EP 0 142 931 A (AMERICAN TELEPHONI TELEGRAPH) 29 May 1985 (1985-05-29 claims 1-10	1,4-6,8, 9,11
A	GB 2 000 173 A (PHILIPS NV) 4 January 1979 (1979-01-04) claims 1-11	1,4,5,8
A,P	DATABASE WPI Section Ch, Week 200046 Derwent Publications Ltd., London Class L03, AN 2000-506318 XP002150848 & CN 1 254 747 A (CHANGCHUN PHYSI CHINESE ACAD SCI), 31 May 2000 (2000-05-31) abstract	
Fu	in in the continuation of box C.	X Patent tamily members are listed in annex.
"A" docur cons "E" earlie filling "L' docur whice citat "O" docur	categoriee of cited documents:  ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance or document but published on or after the international grate ment which may throw doubts on priority claim(s) or ch is cited to establish the publication date of snother tion or other special reason (as specified)  ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or a means	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
late	r than the priority date claimed	*&* document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report
Date of the	ne actual completion of the international search 9 November 2000	Date of mailing of the International search report
Name ar	nd mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (431–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni,	Authorized officer
1	Tel. (+31-70) 340-2040, 1x. 31 651 epo 1s. Fax: (+31-70) 340-3016	Drouot-Onillon, M-C

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

inte lonal Application No
PCT/DE 00/02241

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0142931	Α	29-05-1985	US 4550256 A	29-10-1985
[ 0142501	••		DE 3461826 D	05-02-1987
			JP 60144381 A	30-07-1985
GB 2000173	A	04-01-1979	NL 7707008 A	28-12-1978
GD 20001/3	^	04 01 13/3	AU 3737678 A	03-01-1980
			BE 868362 A	22-12-1978
			BR 7803927 A	17-04-1979
			CA 1110928 A	20-10-1981
			DE 2826788 A	18-01-1979
			ES 471027 A	16-02-1979
			FR 2395593 A	19-01-1979
			IT 1096774 B	26-08-1985
			JP 1273585 C	11-07-1985
			JP 54011085 A	26-01-1979
			JP 59050195 B	06-12-1984
CN 1254747	Α	31-05-2000	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen PCT/DE 00/02241

A KLASSIFI IPK 7	ZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H05B33/14 H01L33/00 C09K11/80	C09K11/78	
North dealasta	mationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifik	ation und der IPK	
B RECHER	CHIERTE GEBIETE		
Becherchierte	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C09K H05B H01L		
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowei		
	rinternationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam ternal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDE		hbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	is Describ kommondon Tolla	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe d	BY IN BELTECHT KOMMINERCENT TENE	
A	EP 0 142 931 A (AMERICAN TELEPHONE TELEGRAPH) 29. Mai 1985 (1985-05-20 Ansprüche 1-10	9)	1,4-6,8, 9,11
A	GB 2 000 173 A (PHILIPS NV) 4. Januar 1979 (1979-01-04) Ansprüche 1-11		1,4,5,8
A,P	DATABASE WPI Section Ch, Week 200046 Derwent Publications Ltd., London, Class L03, AN 2000-506318 XP002150848 & CN 1 254 747 A (CHANGCHUN PHYSIC CHINESE ACAD SCI), 31. Mai 2000 (2000-05-31) Zusammenfassung		1,4,5
"Besonde "A" Veröf abei "E" ältere Ann "L" Veröf sche and soli aus "O" Verö eine "P" Verö den	internationalen Anmeldedatum worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist Patentfamilie ist cherchenberichts		
Name ur	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter  Drouot-Onillon, M	<b>⊢</b> C

040045084 1 -

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter males Aktenzeichen
PCT/DE 00/02241

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		glied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0142931	A	29-05-1985	US	4550256 A	29-10-1985
L, 0112701	• •		DΕ	3461826 D	05-02-1987
			JP	60144381 A	30-07-1985
GB 2000173	Α	04-01-1979	NL	7707008 A	28-12-1978
db 2000175	,,	0. 02 2070	AU	3737678 A	03-01-1980
			BE	868362 A	22-12-1978
			BR	7803927 A	17-04-1979
			CA	1110928 A	20-10-1981
			DE	2826788 A	18-01-1979
			ES	471027 A	16-02-1979
			FR	2395593 A	19-01-1979
			ĬŤ	1096774 B	26-08-1985
			ĴΡ	1273585 C	11-07-1985
			ĴΡ	54011085 A	26-01-1979
			JP	59050195 B	06-12-1984
CN 1254747	Α	31-05-2000	KEINE		